

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-141876

(43)Date of publication of application : 26.07.1985

(51)Int.Cl.

C23C 18/30

(21)Application number : 58-245407

(71)Applicant : MITSUBISHI METAL CORP

(22)Date of filing : 28.12.1983

(72)Inventor : TAKAHASHI TSUTOMU
TODA KAZUO
ADACHI KAZUYOSHI**(54) ACTIVATING SOLUTION FOR ELECTROLESS PLATING AND ACTIVATING METHOD USING IT****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain the titled activating soln. enabling activation in a high pH region and giving a uniform film on powder or granules each having a smooth surface by electroless plating by using a Pd salt in combination with a surfactant having a perfluoroalkyl group.

CONSTITUTION: A body to be subjected to electroless plating is activated with an activating soln. contg. a Pd salt and a surfactant having a perfluoroalkyl group. Only by the single activation, uniform catalytic activity can be simply provided to the surface of the body, especially powder or granules such as ceramic powder which is not easily subjected to electroless plating. Since the catalytic activity can be provided even when the pH of the activating soln. is \geq about 5, this method is applicable even to a chemically unstable substance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-141876

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月26日

C 23 C 18/30

7011-4K

審査請求 有 発明の数 3 (全7頁)

⑮ 発明の名称 無電解めつき用活性化処理液およびこれを用いた活性化処理法

⑯ 特 願 昭58-245407

⑰ 出 願 昭58(1983)12月28日

⑱ 発 明 者 高 橋 務 大宮市北袋町1丁目191

⑲ 発 明 者 戸 田 一 夫 浦和市中尾2194

⑳ 発 明 者 足 立 数 義 大宮市蓮沼1527

㉑ 出 願 人 三菱金属株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 松井 政広

明 細 書

1. 発明の名称

無電解めつき用活性化処理液およびこれを用いた活性化処理法

2. 特許請求の範囲

1. バラジウム塩およびペルフルオロアルキル基を有する界面活性剤を含有することを特徴とする無電解めつき用活性化処理液。

2. 特許請求の範囲第1項に記載の無電解めつき活性化処理液であつて、界面活性剤が一般式

$R/8O_2X$ (式中、Rは炭素原子数4～15のペルフルオロアルキル基であり、RはHまたは炭素原子数1～5のアルキル基であり、XはK、NaまたはLiである)。

$R/8O_2N(R)CH_2COOX$ (式中、R/とRは上に定義した通りであり、XはK、NaまたはLiである)。

$R/8O_2N(R)(C_2H_4O)_nH$ (式中、R/とRは上に定義した通りであり、nは1～20の正整数である)。

$R/8O_2N(R)(C_2H_4O)_nPOOX$ (式中、R/とRは

上に定義した通りであり、XはHまたはNH₄である)。

$R/8O_2NHC_2H_4N(CH_3)_3I$ (式中、R/は上に定義した通りである)。

のいずれかで表わされる化合物である活性化処理液。

3. 特許請求の範囲第1項に記載の無電解めつき用活性化処理液であつて、該バラジウム塩を $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル/l の割合で、該界面活性剤を0.001～10 g/l の割合で含む活性化処理液。

4. バラジウム塩、ペルフルオロアルキル基を有する界面活性剤およびピロガロールおよび/またはヒドロキノンを含有することを特徴とする無電解めつき用活性化処理液。

5. 特許請求の範囲第4項記載の無電解めつき用活性化処理液であつて、該界面活性剤が一般式

$R/8O_2X$ (式中、R/は炭素原子数4～15のペルフルオロアルキル基であり、RはHまたは炭素原子数1～5のアルキル基であり、XはK、NaまたはLiである)。

$R/SO_3N(R)CH_2COOX$ (式中、R/とRは上に定義した通りであり、XはK、NaまたはLiである)。

$R/SO_3N(R)(C_2H_4O)_nH$ (式中、R/とRは上に定義した通りであり、nは1~20の正整数である)。

$R/SO_3N(R)(C_2H_4O)_nPOOX$ (式中、R/とRは上に定義した通りであり、XはHまたはNH₄である)。

$R/SO_3NHC_2H_4N(CH_3)_3I$ (式中、R/は上に定義した通りである)。

のいずれかで表わされる化合物である活性化処理液。

6 特許請求の範囲第4項に記載の無電解めつき用活性化処理液であつて、該パラジウム塩を $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル/l の割合で、該界面活性剤を0.001~10 g/l の割合で含む活性化処理液。

7. パラジウム塩およびペルフルオロアルキル基を含有し、パラジウムイオン濃度が $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル/l であり、pHが式 $1.3 - \frac{1}{2} \log(Pd^{2+})$

(3)

じる。

(3) (a)の場合の感受性処理液、(b)の場合の触媒化処理液および感応促進処理液のpHが低く、化学的に不安定な物質に適用できない。

これらの欠点の解決を目的に種々の改良が行なわれ、前記二つの処理工程を一工程に短縮した無電解メッキ用活性化処理液も開発されているが(特公昭51-5625)、前記(2)(3)の問題点は未だに未解決のまゝであつた。

本発明者はこれら未解決の問題点の解消を目的に研究を続けた結果、パラジウムイオンにある種の界面活性剤を共存させ、従来実施されなかつたような高いpH領域で活性化処理することにより前記の欠点のない無電解メッキが可能になることを見出し本発明を完成した。

また、上記の活性化処理液に、さらにある種の還元剤を共存させることにより、活性化処理時間の短縮と低温処理が可能となる。

すなわち本発明によりパラジウム塩およびペルフルオロアルキル基を有する界面活性剤を含有す

(5)

(ただし (Pd^{2+}) はモル/lで表わされたパラジウムイオン濃度)で表わされる値より高い値の処理液を使用することを特徴とする無電解めつき被めつき物の活性化処理法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は無電解めつきの前処理液に関し、被処理物表面に簡単に触媒活性を付与できる活性化処理液を提供するものである。特に無電解めつきの難しいセラミックス粉等の粉粒体表面の活性化処理液に関する。

従来無電解めつきを行なうには以下に示す方法で被めつき物表面に触媒活性を付与したのち無電解めつきを行なつた。

(a) 感受性処理→水洗→活性化処理→水洗

(b) 触媒化処理→水洗→感応促進処理→水洗

上記従来法の欠点をあげれば次の通りである。

(1) 二回の処理のため工程が長くなる。

(2) セラミックス等の平滑な表面を有する粉粒体では充分な触媒付与が得られず、無電解めつきにおいて全面的あるいは部分的なめつき未反応を生

(4)

ることを特徴とする無電解めつき用活性化処理液が提供される。

本発明によれば、さらにパラジウム塩、ペルフルオロアルキル基を有する界面活性剤およびピロガロールおよび/またはヒドロキノンを含むことを特徴とする無電解めつき用活性化処理液が提供される。

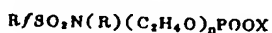
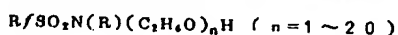
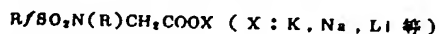
本発明によれば、さらにパラジウム塩およびペルフルオロアルキル基を含有し、パラジウムイオン濃度が $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル/l であり、pHが式 $1.3 - \frac{1}{2} \log(Pd^{2+})$ (ただし (Pd^{2+}) はモル/lで表わされたパラジウムイオン濃度)で表わされる値より高い値の処理液を使用することを特徴とする無電解めつき被めつき物の活性化処理法が提供される。

本発明で使用されるパラジウム塩は例えば塩化パラジウム、酢酸パラジウム、塩化パラジウム酸カリウム、塩化パラジウム酸アンモニウム等である。

また共存する界面活性剤はペルフルオロアルキ

(6)

ル基を有することを要し通常市販のものは何れも使用可能であるが、特に好適なものは次式に示されるものである。



($n=1 \sim 20$, $X: H, NH_4$ 等)

及び $R/8O_2NHC_2H_4N(CH_3)_2I$

(但し上式中Rは炭素数4～15のペルフルオロアルキル基、RはHまたは炭素数1～5のアルキル基を示す)

これらの化合物は特に粉粒体表面へのパラジウム塩の析出を容易にする特異な効果を有するのみならず粉粒体の液中での濡れ性、分散性の向上にも寄与する。このような効果は従来一般に知られるペルフルオロアルキル基を有しないカチオン、ノニオンおよびアニオン系の界面活性剤では認められない効果である。またさらにピロガロールおよびまたはヒドロキノンとの共存により、それらが共

(7)

ムの析出促進効果が少なく、また界面活性能も弱く、また10 g/l以上の添加は10 g/l以下に比べて粉粒体表面へのパラジウム塩の析出促進効果に大きな向上が認められないため界面活性剤の好適な添加範囲を0.001～10 g/lと定めた。

還元性物質については0.001 g/l以下ではパラジウム塩の析出促進効果が少なく、0.5 g/l以上ではパラジウム塩の分解が急激に起こり、粉粒体表面へのパラジウム塩の析出がほとんど得られず、好適な添加量は0.001～0.5 g/lであつた。

なお上述の活性化処理液は処理時に各々の構成成分を混合溶解して使用してもよいが、あらかじめ用途に応じた濃度に調整した母液として十分安定に保存可能である。この場合はpHを1以下にしておくとよい。

本発明の活性化処理液の効果をまとめると次のようになる。

(1) 一回の活性化処理のみで簡単に被めつき物表面に均一なパラジウム塩被覆ができ、充分な触媒活性を付与できる。

(9)

存しない場合より、より短時間に、より低温で被処理表面にパラジウム塩を析出できるため、所望に応じて実施条件を選ぶことができる。このような効果は他の還元性物質例えば水素化ホウ素ナトリウムやヒドラジン等ではまったく認められぬピロガロール、ヒドロキノンに特有のものである。

これらの成分の含有量について述べる。

パラジウムイオン濃度が 1×10^{-3} モル/l以下の場合には触媒活性化が充分なされないで、無電解めつきの析出速度が非常に遅くなつたり、不均一析出したりし、パラジウムイオン濃度が 1×10^{-3} モル/l以上の場合は被めつき物による吸出しによつて高価な活性化液の損失が大になること、過剰なパラジウム被覆が被めつき物になされてもめつき反応により一層の効果を示さないことによつて上限下限が決められている。更に被めつき物のめつき後の外観、めつき反応の誘導時間、経済性の点からパラジウムイオン濃度の好ましい範囲を規定している。界面活性剤については、0.001 g/l以下では粉粒体表面へのパラジウム塩のパラジウ

(8)

(2) 活性化液のpHが5以上でも被処理物に触媒活性の付与が可能のため、化学的に不安定な物質にも適用できる。

(3) セラミックスのような平滑な表面を有し、触媒活性付与が難しいものにも容易に触媒活性が付与できる。

(4) 有機フッ素化合物が界面活性能を有するため、濡れ性の悪い粉粒体でも容易に液中に分散できる。

(5) 被処理物表面に均一にして充分なパラジウム塩被覆が得られるため、次工程の無電解めつきにおいてすみやかにめつき反応が起こり、均一で緻密なめつきが得られる。

(6) 被処理物に均一な触媒付与ができるため、粉粒体等に微分(ミクロン級)、極微分(サブミクロン級)の活性化処理に好適である。

(7) 本法で活性化処理した粉粒体には均一なめつき皮膜が得られるため、生成金属被覆粉は焼結原料、電気伝導用原料、磁性材料等に好適である。

(8) パラジウムイオン濃度を変化させることにより、粉粒体表面へのパラジウム塩の析出量を変え

(10)

ることができ、このため所望とするパラジウム塩被覆が一度の処理あるいは繰返し処理により可能である。さらにパラジウム塩被覆された粉粒体を強還元性環境にさらすことにより、その表面に均一な金属パラジウム層を得ることもできる。

本発明は主に粉粒体の無電解めっきの前処理液としこの活性化処理液に関するものであるが、粉粒体としてはダイヤモンド、立方晶窒化ホウ素(cBN)、SiC等のセラミックス粉；タングステン、モリブデン等の金属粉；水晶、雲母等の鉱物粉としてプラスチック粉等のあらゆる粉粒体に可能である。また本発明が粉粒体のみにとどまらずプリント基板等の板材あるいは線材等にも応用できることは言うまでもない。

本発明における活性化処理液による活性化処理の前に感受性化処理工程を入れることは何等さしつかえないが、被処理物への触媒活性の付与に関してより一層の効果は得られず、コスト面から不利である。

次に図面を参照して本発明を詳細に説明する。

(11)

されても無電解めっき反応には特段の効果を示さない。また被めっき物のめっき後の外観や無電解めっき反応の誘導時間等も考慮して適正領域(B)を規定している。一方、pHの適正領域は、図1の(B)と(D)の領域を分ける線すなわち $\text{pH} = 1.5 - \frac{1}{2} \log (\text{Pd}^{2+})$ (ただし $1 \times 10^{-3} \text{ モル/l} < (\text{Pd}^{2+}) < 1 \times 10^{-1} \text{ モル/l}$) の(D)領域側ならどこでもよい。

この領域は従来の活性化処理工程においては、パラジウムイオンの加水分解が起る領域としてむしろ避けられる領域であつたが、本発明の活性化処理液の使用には好適であることが確かめられ、特に粉粒体の活性化処理に顕著な効果奏する。

なお上記活性化処理には攪拌が有効に作用し、特に超音波照射による攪拌は著効を示した。

次に本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

実施例1

表1の(II)欄に示す組成の活性化処理液を用い、(I)欄に示す被めっき物を対象に(IV)欄に示す処理条件によつて活性化処理した後、日本カーゼン社

(13)

パラジウムイオン濃度とpHの間には、第1図に示すような適正な無電解めっきが行なえる相関関係が存在する。第1図はパラジウム塩として塩化パラジウムを用い、各種のペルフルオロアルキル基を有する界面活性剤の共存の下に、塩酸または水酸化ナトリウムによつてpH調整した活性処理液を用いてcBNを活性化処理し、それに後記実施例1の条件で無電解めっきを施した場合のめっきの状況とパラジウム塩濃度とpHの関係を示す。(A)および(C)領域は活性化処理後の無電解めっきでめっき反応は得られるが、めっき外観、経路性等の点から好ましくない領域、(D)領域は、無電解めっき反応が得られなかつた領域で、(B)領域が良好なめっき反応が得られた領域である。すなわちパラジウムイオン濃度が $1 \times 10^{-3} \text{ モル/l}$ 未満の場合は触媒活性化が充分なされないで、無電解めっきの析出速度が非常に遅くなつたり、不均一析出が生じ、一方 $1 \times 10^{-1} \text{ モル/l}$ を越えると被めっき物による汲出しによつて高価な活性化液の損失が大になり、過剰なパラジウム被覆が被めっき物にな

(12)

BB-55 無電解めっき液を用いて、機械攪拌および超音波照射を行ないつつ、50℃で1分間の無電解Niめっき処理を行なつた。

工程は次の通りであり、結果は無電解めっき後のめっき金属重量およびめっき後の外観等により評価し、表1の(III)欄に示した。

〔処理工程〕 粉粒体→活性化処理→ろ過→水洗→ろ過→乾燥→無電解Niめっき→ろ過→水洗→ろ過→アルコール置換→ろ過→乾燥

表1より各種パラジウム塩が使用可能であること、有機フッ素化合物の添加効果、ピロガロールおよびヒドロキノンの添加効果および各種の粉末に適用可能なこと等が明らかになつた。

(14)

表 1 実施例

番 号	被めつき物	(ロ) 活性化処理液の組成			(イ) 処理条件 第1			(ニ) 実験結果	
		パラジウム塩およびPd濃度(モル/ℓ)	有機フッ素化合物	還元性物質	処理温度	処理時間	pH	無電解Niめつきによる増量(%)	Niめつき後の外観 第2
比較例1	81C(5μ)	PdCl_2 5.6×10^{-4}	なし	なし	60℃	60分	3.5	0.250	△
# 2	81C(5μ)	$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 4×10^{-4}	なし	なし	60℃	60分	3.8	0.170	△
# 3	81C(5μ)	K_2PdCl_4 3×10^{-4}	なし	なし	60℃	60分	4.8	0.220	△
実施例 1-1	81C(5μ)	PdCl_2 1.1×10^{-4}	R/80 ₂ Li 第3 0.4 g/ℓ	なし	40℃	30分	3.6	0.530	◎
1-2	81C(5μ)	K_2PdCl_4 6×10^{-4}	R/80 ₂ NCH ₂ COOK 第2 0.1 g/ℓ	なし	40℃	30分	3.6	0.450	◎
1-3	81C(5μ)	PdCl_2 1.7×10^{-4}	R/80 ₂ N(C ₂ H ₅ O) ₂ H 第3 0.1 g/ℓ	なし	40℃	30分	3.8	0.490	◎
1-4	81C(5μ)	PdCl_2 #	R/80 ₂ NC ₂ H ₅ O) ₂ POOH 第4 0.1 g/ℓ	なし	40℃	30分	4.2	0.380	◎
1-5	cBN(3μ) 第5	PdCl_2 #	R/80 ₂ Li 第3 0.5 g/ℓ	ヒドロキノン 0.05 g/ℓ	20℃	5分	5.5	0.480	◎
1-6	cBN(3μ)	PdCl_2 #	R/80 ₂ Li 第3 0.5 g/ℓ	ピロガロール 0.01 g/ℓ	20℃	5分	3.8	0.540	◎
1-7	W(0.6μ)	PdCl_2 #	R/80 ₂ Li 第3 0.5 g/ℓ	ピロガロール 0.01 g/ℓ	20℃	10分	5.5	0.840	◎

(15)

- ※1 活性化処理では機械攪拌および超音波照射を実施した。
- ※2 Niめつき後の外観はめつき未着部存在量、めつき表面の平滑性等により総合的に評価した。評価基準は、◎：優、○：良、△：可、×：不可。

※3 立方晶塩化ホウ素

第1 第3 $\text{C}_2\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{Li}$ 第2 第3 $\text{C}_2\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{COOK})$ 第3 第3 $\text{C}_2\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{H}$ 第4 第3 $(\text{C}_2\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POOH})$

実施例2

次に2種類の活性化処理液を用い、被めつき物としてcBNを対象に活性化時間と温度を変えて活性化処理を行なった後、実施例1と同様活性化処理したcBN粉(粒径3μ, 1g)に無電解Niめつき(日本カニゼン社, 8B-55, 50℃, 1分間, 機械および超音波攪拌を実施)を施し、めつき金属の析出量により、活性化処理液の効果を評価した。結果は第2図に示す通りであつた。第2図に

(16)

は比較のために行なつた塩化パラジウム単独の活性化処理液による実験データも記載されている。

第2図中の記号は次のめつき液を代表する。

● PdCl_2 0.025 g/ℓ (1.4×10^{-4} モル/ℓ), pH 4.0,
R/80₂Li 第3 0.4 g/ℓ, 20℃

× PdCl_2 0.025 g/ℓ (1.4×10^{-4} モル/ℓ), pH 4.0,
R/80₂Li 0.4 g/ℓ, 40℃

○ PdCl_2 0.025 g/ℓ (1.4×10^{-4} モル/ℓ), pH 4.0,
R/80₂Li 0.4 g/ℓ, 60℃

□ PdCl_2 0.025 g/ℓ (1.4×10^{-4} モル/ℓ), pH 4.0,
R/80₂Li 0.4 g/ℓ

ピロガロール 0.01 g/ℓ, 20℃

△ PdCl_2 0.025 g/ℓ (1.4×10^{-4} モル/ℓ), pH 4.0,
60℃

いずれの場合も機械攪拌、超音波攪拌を行なった。

※ Rf = C_2F_{17}

第2図より活性化処理時間が長く、処理温度が高い程、強い触媒活性が得られ、有機フッ素化合物の添加により触媒活性の向上が著しいこと、還元性物質の添加により常温、短時間の処理で高い

(17)

触媒活性が得られることがわかる。

従来知られている活性化処理液あるいは触媒化液の処理能力がパラジウム1g当たり1000~3000 dm³であるのに対し本発明の活性化処理液によればこの10倍の20,000~30,000 dm³の処理能力があり、高価なパラジウムが有効活用される。

実施例3

第3図に本発明の活性化処理液を用いて作成したNi被覆cBN粉の外観写真を示す。cBN粉の平均粒径は3μであり、Ni被覆量は22Vol%、Niめつき厚さは0.1μである作成は活性化処理液(PdCl₂ 0.025g/l, R/SO₂Li 0.4g/l, ※Rf=C₆F₁₁, ビロガロール0.005g/l, pH4.0, 20℃, 10分)で活性化処理し水洗したのち無電解Niめつき(日本カニゼン社SB-55, 50℃, 1分)により行なつた。第3図よりわかるように微細粉表面に均一に、極薄膜のNi被覆が得られている。

このように本発明によれば微粉、極微粉表面に簡単でしかも均一、緻密なパラジウム層を得ることができ、このためその後の工程のである無電解

めつきで均一、平滑で非常にめつき欠陥の少ない金属薄膜層を容易に得ることができる。従つて本発明の活性化処理液を用いて作成した粉末は焼結用原料粉あるいは電気伝導用原料粉等の用途において優れた特性を示す。

4. 図面の簡単な説明

第1図はパラジウム塩とペルフルオロアルキル基を有する界面活性剤を含有する無電解めつき用活性化処理液の、適正な無電解めつきを生ずる前記パラジウム塩の濃度とpHの関係を示す。

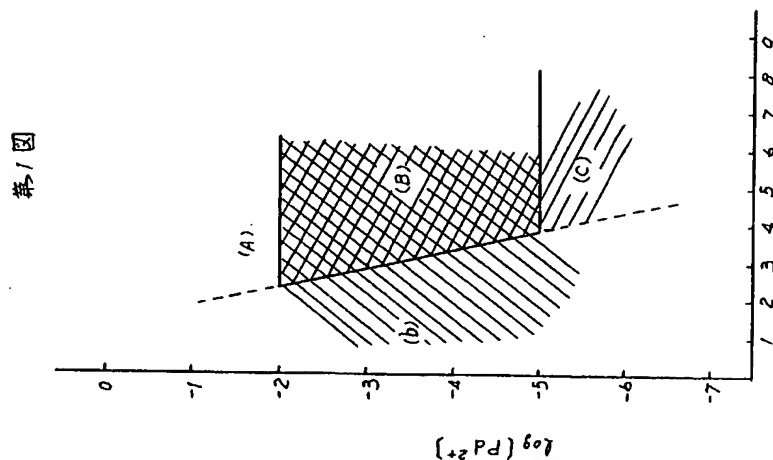
第2図は本発明の活性化処理液による処理時間と無電解NiめつきにおけるNi析出量の関係を示す。

第3図は本発明の活性化処理液で前処理して無電解Niめつきを施したcBN粉末の7,700倍の顕微鏡写真である。

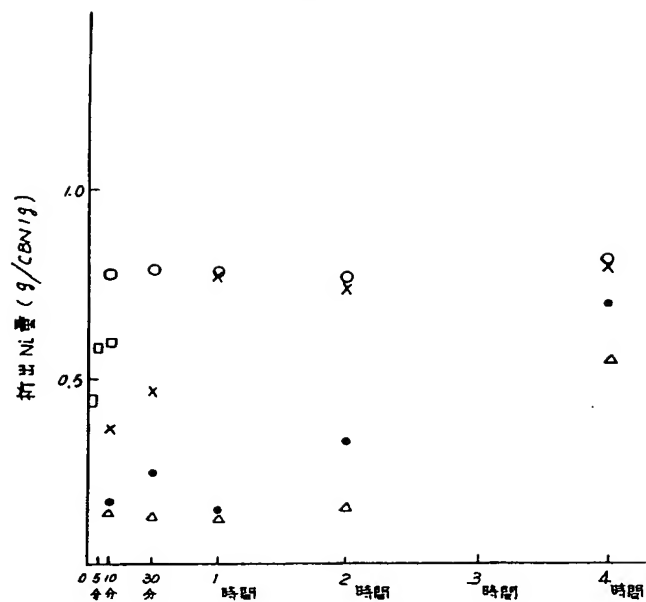
特許出願人 三菱金属株式会社
代理人 弁理士 松井 政 広

(18)

(19)



第 2 図



第 3 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.